Ueber die

Konstitution des o-Tolidins.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ferdinand Vicari

aus Türkheim.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1904.

München, 1905.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber die

Konstitution des o-Tolidins.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ferdinand Vicari
aus Türkheim.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1904.

AGAD. BIBLIOTEKA

München, 1905.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, für die mir erteilten Ratschläge und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde für seine wertvolle Unterstützung innig danken.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Einleitung.

Das als Ausgangsmaterial einer grossen Anzahl wertvoller Baumwollazofarbstoffe[1]) zu einer ausserordentlichen farbstofftechnischen Bedeutung gelangte o-Tolidin wird bekanntlich erhalten, wenn man o-Hydrazotoluol mit Salzsäure erwärmt,[2]) oder nach dem Verfahren von G. Schultz,[3]) o-Azotoluol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt.

Diese der Bildung des Benzidins aus Hydrazobenzol[4]) bezw. Azobenzol[5]) ganz gleichartige Bildungsweise macht es zusammen mit dem Umstande, dass das o-Tolidin auch in seinen chemischen Eigenschaften und hinsichtlich des Charakters der daraus entstehenden Azofarbstoffe eine ausserordentliche Analogie mit dem Benzidin zeigt, in hohem Grade wahrscheinlich, dass dem o-Tolidin eine entsprechende Konstitution zukommt, wie dem Benzidin. Der Name „Tolidin" bringt dies in bezeichnender Weise zum Ausdruck. Da nun das Benzidin nach den Untersuchungen von G. Schultz[6]) und G. Schultz und H. Schmidt[7]) die Konstitution:

---

[1]) Schultz — Julius, Tabellarische Übers. d. künstl. organischen Farbstoffe. 4. Aufl. Ber. 6, 557.

[2]) Petrieff, Ber. 6, 557; vergl. G. Schultz, Ber. 17, 467.

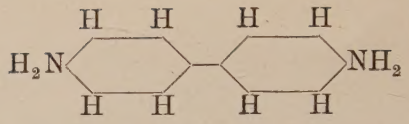
[3]) G. Schultz, Ber. 17, 467.

[4]) Zinin, J. pr. Ch. 36, 93 (18) u. Hofmann, Jahresber. 1863, 424.

[5]) Schultz und Schmidt, Ann. 207, 330.

[6]) G. Schultz, Lieb. Ann. 174, 227.

[7]) G. Schultz und H. Schmidt, Lieb. Ann. 207, 320.



besitzt, also Diparadiamidodiphenyl ist, so gelangt man für das o-Tolidin zur Annahme der durch die Formel:

ausgedrückten Konstitution. Das o-Tolidin wäre also hiernach Diparadiamidometaditolyl.

Für die in der vorstehenden Weise durch Analogieschlüsse abgeleitete Konstitution des o-Tolidins ist nun, namentlich von G. Schultz, auch positives Beweismaterial erbracht worden.

So hat G. Schultz[1]) gezeigt, dass es beim Behandeln des o-Tolidins mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung gelingt, neben einem stickstoffhaltigen Körper vom Sp. 287° und einem Diäthylditolyläther vom Sp. 156° einen bei 280 bis 281° siedenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, welcher seiner Zusammensetzung nach ein Ditolyl ist.

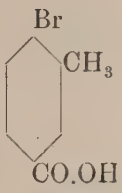
Indem G. Schultz diesen Kohlenwasserstoff in eisessigsaurer Lösung einer Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure unterwarf, erhielt er eine bei 193° schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung einer Diphenyldicarbonsäure besass.[2]) Dadurch stellte er die Auffassung des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs als eines Ditolyls sicher.

Oxydierte G. Schultz den Kohlenwasserstoff aus o-Tolidin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so resultierte Isophtalsäure,[3]) ein Beweis, dass zunächst wenigstens eine Methyl-

[1]) G. Schultz, Ber. 17, 468.
[2]) G. Schultz, Ber. 17, 469.
[3]) G. Schultz, Ber. 17, 469.

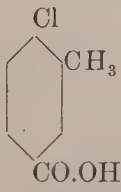
gruppe des dem o-Tolidin zu Grunde liegenden Ditolyls in der Metastellung zur Verknüpfung der beiden Benzolkerne sich befindet.

In Übereinstimmung mit der Bildung von Isophtalsäure steht die weitere von G. Schultz[1]) ermittelte Tatsache, dass das Tetrazoperbromid des o-Tolidins beim Kochen mit Alkohol neben dem schon erwähnten Diäthylditolyläther vom Sp. 156° eine Bromverbindung, offenbar Bibromditolyl gibt, welche bei der Oxydation die bei 205° schmelzende Bromtoluylsäure von der Konstitution:



liefert. Auch ist hierdurch zugleich erwiesen, dass die Amidogruppen des o-Tolidins oder doch wenigstens eine derselben in p-Stellung zur Verknüpfungsstelle der beiden Benzolkerne des o-Tolidins sich befinden müssen.

Ganz das gleiche gilt für die von E. Stolle festgestellte Tatsache, dass das Dichlorditolyl, welches der genannte Chemiker mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion aus dem o-Tolidin erhielt, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die Chlortoluylsäure von der Konstitution:



ergibt.[2]) Für die Metastellung der Methylgruppen im

[1]) G. Schultz, Ber. 17, 469.
[2]) E. Stolle, Ber. 21, 1098.

o-Tolidin spricht ferner noch der Umstand, dass ein Ditolyl, welches M. G. Perrier[1]) bei der Darstellung von m-Phenyltoluol aus m-Bromtoluol und Brombenzol (mittelst Na) als Nebenprodukt erhielt und welches seiner Entstehungsweise aus m-Bromtoluol zufolge nichts anderes als m-Ditolyl sein kann, in seinem Siedepunkt (287—288) fast genau mit dem von E. Stolle[2]) für das Ditolyl aus o-Tolidin angegebenen Siedepunkt (286° bei 716 mm Druck) übereinstimmt. Das Ditolyl aus o-Tolidin hat E. Stolle ausser auf dem Wege von G. Schultz (vergl. oben) auch aus dem zuerst von Gerber[3]) durch Aufkochen einer wässrigen Lösung von Tetrazotolidinsulfat erhaltenen Dikresol durch Glühen mit Zinkstaub, sowie aus seinem oben erwähnten Dichlorditolyl durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in essigsaurer Lösung erhalten.[4])

Die angeführten Tatsachen sind diejenigen, welche man ausser den oben hervorgehobenen Analogien für die Konstitution des o-Tolidins bis jetzt geltend machen konnte. Wenn nun aber auch nicht geleugnet werden kann, dass diese Tatsachen in ihrer Gesamtheit über die Konstitution des o-Tolidins keinen Zweifel lassen, so bilden dieselben doch nicht das, was man einen vollkommenen, geschlossenen Beweis nennen kann.

In der nachfolgenden Weise habe ich nun diese Lücke ausgefüllt:

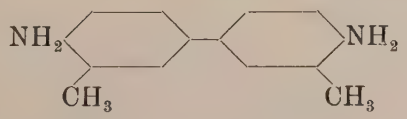
Zunächst habe ich bewiesen, dass das Ditolyl von M. G. Perrier in jeder Hinsicht identisch ist mit dem Ditolyl aus o-Tolidin. Sodann habe ich gezeigt, dass die Dichlordiphenyldicarbonsäure, welche man aus dem Dichlor-

[1]) M. G. Perrier, Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 7, 180 (1892).
[2]) E. Stolle, Ber. 21, 1097.
[3]) Gerber, Ber. 21, 747.
[4]) E. Stolle, Ber. 21, 1096.

ditolyl von Stolle (vergl. oben) nach dem von diesem Chemiker angegebenen Verfahren erhalten kann,[1]) identisch ist mit derjenigen Dichlordiphenyldicarbonsäure, welche sich aus der Benzidindicarbonsäure aus o-Hydrazodicarbonsäure[2]) erhalten lässt.

Da diese Benzidindicarbonsäure wegen ihrer Zurückführbarkeit auf Benzidin die Amidogruppen in der p-Stellung zur Diphenylbindung enthält, so beweist die Identität der daraus zu erhaltenden Dichlordiphenyldicarbonsäure mit der gleichnamigen Säure aus o-Tolidin, dass die Amidogruppen des letzteren ebenfalls in p-Stellung zur Diphenylbindung sich befinden.

Die Identität des Ditolyls aus o-Tolidin mit dem Ditolyl aus m-Bromtoluol beweist andererseits, dass die Methylgruppen des o-Tolidins zur Diphenylbindung die Metastellung einnehmen. Die für das o-Tolidin angenommene Formel:



ist also damit endgiltig bewiesen.

---

[1]) E. Stolle, Ber. 17, 1098.

[2]) Peter Griess, Ber. 7, 1612 u. Bülow & v. Reden, Ber. 31, 2574.

Experimenteller Teil.

Herstellung des m-Ditolyls aus m-Tolidin.

Bezugnehmend auf die Angaben von M. G. Perrier,[1]) welcher m-Ditolyl als Nebenprodukt bei der Darstellung von m-Phenyltoluol aus m-Bromtoluol, Brombenzol und Natrium erhalten hat, versuchte ich die Darstellung des m-Ditolyls zunächst unter Anwendung von m-Bromtoluol, das ich teils nach der Vorschrift von Sandmeyer,[2]) teils nach der Vorschrift von Gattermann[3]) dargestellt hatte.

m-Bromtoluol wurde in dem doppelten Volumen alkoholfreiem Äther gelöst und über Nacht am Rückflusskühler der Einwirkung der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge feinzerschnittenen Natriums überlassen. Die Reaktion vollzog sich wie auch sonst in analogen Fällen, indem eine ziemlich lebhafte Erwärmung eintrat und das Natrium sich allmählich mit blauen Krusten überzog. Nach 24 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit leuchtender Flamme erhitzt, so lange noch etwas überdestillierte.[4]) Das Destillat wurde sodann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurden aber hauptsächlich nur Toluol und andere relativ niedrig siedende Produkte erhalten, während nennenswerte Mengen einer Fraktion vom Siedepunkt des m-Ditolyls nicht gewonnen werden konnten.

---

[1]) M. G. Perrier, Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 7, 180 (1892).
[2]) Ber. 17, 2652; Ber. 18, 1492 u. 1496.
[3]) Ber. 23, 1222.
[4]) vergl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers.

Da es mir unter diesen Umständen wenig aussichtsvoll erschien, durch eine Variation der Bedingungen zu ausreichenden Mengen von Ditolyl zu kommen, so versuchte ich nunmehr, ob es vielleicht möglich sein würde, das m-Ditolyl gemäss dem neuerdings von Ullmann[1]) für die Darstellung von Biphenylderivaten angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Kupferpulver auf m-Jodtoluol zu erhalten.

Das für den Versuch notwendige Jodtoluol stellte ich in folgender Weise her:

Salzsaures m-Toluidin wurde in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, die für den Diazotierungsprozess nötige Menge Salzsäure unter Umrühren und rascher Abkühlung der Lösung hinzugefügt und die auf diese Weise erhaltene feinkrystallinische Suspension von salzsaurem Toluidin bei Eiswassertemperatur unter Rühren allmählich mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit bis zum dauernden Eintritt der Reaktion auf salpetrige Säure versetzt.

Diese Diazoniumlösung wurde unter Rühren in eine gelinde erwärmte, wässerige Lösung von Jodkalium eingetragen, darauf bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung sich selbst überlassen, und das als Öl abgeschiedene Jodtoluol, nachdem die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht worden war, mit Wasserdampf übergetrieben. Die weitere Reinigung geschah durch Destillation, wobei der grösste Teil des Reaktionsproduktes bei 204° überging. Trotz öfterer Wiederholung dieses Prozesses blieb jedoch das m-Jodtoluol etwas rötlich.

Mit einem Teile dieses m-Jodtoluols versuchte ich nun an der Hand der Ullmann'schen[2]) Vorschriften die Darstellung des m-Ditolyls.

---

[1]) Ullmann, Ber. 34, 2, 2175.

[2]) Ullmann, Synthesen i. d. Biphenylreihe: Ber. 34, 2, 2175.

Zu diesem Zwecke erwärmte ich das Halogenderivat in einem Reagensrohr, welches in ein mit konzentr. Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte und versetzte es nach und nach mit Kupferpulver. Zur Beobachtung der Temperatur war direkt in das Gemenge ein Thermometer eingesetzt. Obwohl ich aber die Temperatur allmählich bis zum Siedepunkt des Jodtoluols steigerte, trat keine Reaktion ein. Ebensowenig konnte ich eine Reaktion erzielen, als ich statt des Kupferpulvers Aluminiumpulver, Magnesiumpulver oder Zinkpulver anwandte.

In den beiden letzten Fällen trat zwar beim Siedepunkt des Jodtoluols eine Entfärbung des letzteren ein. Eine Umwandlung des Jodtoluols konnte ich jedoch nicht feststellen; vielmehr zeigte dasselbe nach Entfernung des Metallpulvers wieder seinen alten Siedepunkt.

Da diese Versuche die erhofften Resultate nicht ergaben, griff ich wieder zur Fittig'schen Synthese zurück, bediente mich aber statt des früher verwendeten m-Bromtoluols des m-Jodtoluols.

Wie ich fand, ist es hierbei nicht vorteilhaft, grössere Mengen von Jodtoluol auf einmal in Arbeit zu nehmen, da dann die Reaktion zu stürmisch wird und nur äusserst kleine Mengen von m-Ditolyl erhalten werden. Ich verfuhr daher später wie folgt:

Zehn kleine Erlenmeyer-Kölbchen wurden in einem Traggestell mit Eisendraht befestigt. In jedes dieser Kölbchen kamen 25 ccm auf gewöhnliche Weise durch öfteres Ausschütteln mit Wasser von Alkohol befreiten und längere Zeit über Chlorcalcium getrockneten Äthers nebst 2 gr in dünne Scheiben zerschnittenen metallischen Natriums. Nach dem vollkommenen Trocknen des Äthers wurden durch das auf jedem Kolben aufgesetzte Kühlrohr 13 g frischdestilliertes m-Jodtoluol gegeben, und das Ganze bis zum andern

Tage in Eisverpackung sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde aus jedem Kölbchen der Äther abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit freier Flamme von dem mit einer blauen Schicht überzogenen Natrium abdestilliert.[1]) Sodann wurde das Destillat fraktioniert. Hierbei wurde wiederum ein grosser Teil einer bei ca. 110° siedenden Fraktion erhalten, die offenbar Toluol war. Anderseits konnten jedoch aus der zwischen 250—300° übergehenden Fraktion nunmehr grössere Mengen eines Öles isoliert werden, welches gegen 280° (unkorrigiert) siedete.

Das erhaltene Öl war schwach gelblich-grün gefärbt, von aromatischem Geruch, jodfrei und musste seinem Siedepunkte nach offenbar das gewünschte m-Ditolyl sein. Aus 260 g m-Jodtoluol gewann ich davon ca. 12 g. Bei nochmaliger Destillation ging dasselbe zwischen 287—288° über und hatte nur noch einen Stich ins Gelblichgrüne (Thermometer vollständig im Dampf, Barometerstand 716 mm). Dass in diesem Körper tatsächlich das gewünschte m-Ditolyl vorlag, werde ich später beweisen.

Herstellung von Ditolyl aus o-Tolidin.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, ist das Ditolyl, welches dem o-Tolidin zu Grunde liegt, bis jetzt auf drei verschiedenen Wegen aus dem o-Tolidin dargestellt worden.

1. Auf dem Wege von G. Schultz[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von o-Tolidin.

2. Durch Aufkochen einer wässrigen schwefelsauren Lösung von Tetrazotolidin und Glühen des hierbei entstehenden Dikresols mit Zinkstaub (E. Stolle).[3])

---

[1]) vergl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers.

[2]) G. Schultz, Ber. 17, 468.

[3]) E. Stolle, Inaug.-Dissert. p. 7.

3. Durch Überführung des o-Tolidins in Dichlorditolyl und Reduktion des letzteren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in essigsaurer Lösung (ebenfalls von Stolle).[1])

Da nach keiner dieser Methoden gute Ausbeuten erzielt werden, so schien es mir interessant, den Ersatz der Amidogruppen des o-Tolidins durch Wasserstoff einmal nach dem Verfahren von P. Friedländer[2]) zu versuchen, das bekanntlich darin besteht, dass man die betreffende Amidoverbindung in der üblichen Weise diazotiert und die wässrige Lösung des entstandenen Diazoniumsalzes unter Eiskühlung in eine alkalische Zinnoxydulnatriumlösung fliessen lässt oder umgekehrt. Wider Erwarten gelangte ich hierbei jedoch nicht zum Ziel, sondern erhielt statt des Ditolyls einen roten, im Wasser, konzentrierter Salzsäure und verdünnter Natronlauge unlöslichen, stark zinnhaltigen Körper, den ich nicht weiter untersucht habe. Erfolgreich waren hingegen meine Bemühungen, das Dihydrazin des o-Tolidins über das tetrazosulfonsaure Salz[3]) desselben zu erhalten.

Herstellung des dem o-Tolidin entsprechenden Dihydrazins.

A. Darstellung des tetrazo-Tolidin-sulfonsauren Natriums.

21,1 Teile o-Tolidin wurden in einer Mischung von 50 Teilen konzentr. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und 600 Teilen Wasser gelöst und unter Eiskühlung bei ungefähr 1—2° C. portionsweise und unter fleissigem Rühren so lange mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt (theoretisch: auf eine Mol. o-Tolidin zwei Mol. Natriumnitrit), bis eine bleibende Reaktion auf salpetrige Säure eintrat. Darauf wurde die Diazolösung in eine kalt gesättigte und

[1]) E. Stolle, Inaug.-Dissert. p. 6.
[2]) F. Friedländer, Ber. 22, 587.
[3]) E. Fischer, A. 190, 67.

durch Eis gut gekühlte wässrige Lösung von Natriumsulfit allmählich unter Rühren eingetragen. Angewendet wurden auf eine Mol. Tolidin fünf Mol. Natriumsulfit (Na_2SO_3). Die Lösung färbte sich hierbei intensiv rotgelb und schied nach längerem Stehen das tetrazosulfonsaure Natrium in Form gelber Nädelchen ab, welche in kleinen Mengen aus Wasser umkrystallisiert werden konnten. Aus der wässrigen Lösung konnte das Salz durch Alkoholzusatz ausgeschieden werden. Es zersetzte sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Liegen an der Luft veränderte es sich nicht.

Um ein Missverständnis zu vermeiden, möge hier bemerkt sein, dass ich das tetrazosulfonsaure Salz in Nadeln erst dann erhielt, als ich von einem zuerst umkrystallisierten, salzsauren o-Tolidin ausging. In andern Fällen schied sich das tetrazosulfonsaure Salz nur undeutlich krystallisiert in Form eines gelben Niederschlages aus. Ganz ähnlich waren die Erscheinungen bei der Darstellung des tetrazosulfonsauren Salzes des Benzidins. Dasselbe wurde nur krystallisiert erhalten, wenn ich von einem durch Umkrystallisieren gereinigten salzsauren Benzidin ausging.

B. Reduktion des tetrazo-Tolidin-sulfonsauren Natriums zu Tolidin-dihydrazin.

Um das tetrazosulfonsaure Salz zu reduzieren und in salzsaures Tolidindihydrazin überzuführen, löste ich dasselbe in Wasser, säuerte mit Essigsäure stark an und trug dann unter fortwährendem Erwärmen so lange Zinkstaub ein,[1]) bis die ursprünglich rotgelbe Lösung fast vollständig entfärbt war. Diese Lösung wurde dann von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, aufs Neue zum Sieden erhitzt und mit 1/3 Volumen konzentr. Salzsäure versetzt. Während aber bisher die Reaktion ganz normal verlaufen war, trat bei

[1]) E. Fischer, A. 190, 67.

Zusatz der Salzsäure unter Verfärbung der Reaktionsflüssigkeit ins Rote sehr starke Harzbildung ein, und ein aus dem heissen Filtrat, vom Harz sich ausscheidendes, gelblichweisses, krümeliges Produkt erwies sich bei näherer Untersuchung nicht als das erwartete salzsaure Tolidindihydrazin, sondern als das salzsaure Salz einer Base, die Phenolcharakter zeigte. Auf die weitere Untersuchung dieser Base bin ich, um nicht von meinem eigentlichen Ziele abgelenkt zu werden, nicht weiter eingegangen.

Ich stellte nun einen Versuch an, das tetrazosulfonsaure Salz mit Zinnchlorür und konzentr. Salzsäure zu reduzieren und zwar in der Weise, dass ich eine warme Lösung des ersteren in eine solche von überschüssigem Zinnchlorür in überschüssiger konzentr. Salzsäure eintrug. Hierbei verschwand die dunkelrote Farbe der wässrigen Tetrazolösung immer momentan und gleichzeitig fiel ein weisser bis rötlichweisser Niederschlag aus, der schliesslich die Flüssigkeit als dicker Brei erfüllte. Das ganze Gemisch wurde dann aufgekocht, um nach vollendeter Reduktion des tetrazosulfonsauren Salzes die Sulfogruppe abzuspalten und zu dem salzsauren Tolidindihydrazin selbst zu kommen. Im Gegensatz zu dem vorigen Versuche machten sich hierbei Zersetzungserscheinungen nicht geltend, sondern der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag blieb weiss und krystallinisch. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser wurde er in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Menge sich auf Zusatz von konzentr. Salzsäure zur Lösung sehr vermehrte. Augenscheinlich lag in diesem Produkt das gewünschte salzsaure Salz des Tolidindihydrazins vor.

Auf diesen anscheinend geglückten Vorversuch hin verarbeitete ich gleich eine grössere Menge tetrazosulfonsaures Salz und machte dabei die Beobachtung, dass es zur Gewinnung des salzsauren Tolidindihydrazins nicht nötig ist,

den beim Eintragen des tetrazosulfonsauren Salzes in die salzsaure Zinnchlorürlösung erhaltenen weissen Niederschlag noch einmal in der Reduktionsflüssigkeit aufzukochen, sondern dass dieser Niederschlag selbst schon das salzsaure Tolidindihydrazin ist. Reduktion der Azogruppen und Abspaltung der Sulfogruppen vollziehen sich also schon in der Kälte in einer Operation und man erhält so das salzsaure Tolidindihydrazin in tadelloser Reinheit und vorzüglicher Ausbeute.

Zur Gewinnung der freien Base aus dem erhaltenen salzsauren Salz, stellte ich mir aus letzterem eine wässrige Lösung her und versetzte dieselbe teils mit Sodalösung, teils mit Natriumsulfitlösung, da Natronlauge namentlich in der Wärme zersetzend auf das Tolidindihydrazin einwirkt. In beiden Fällen wurde ein beinahe weisser Körper gefällt, der beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure wieder in das ursprüngliche salzsaure Salz zurückverwandelt wurde. Versuche, das freie Hydrazin umzukrystallisieren, gelangen nicht, da sich dasselbe in allen geprüften Lösungsmitteln als fast unlöslich erwies.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Base als Hydrazin behandelte ich dieselbe einerseits mit Aceton, andererseits mit Benzaldehyd. Beim Erwärmen mit ersterem ging das Hydrazin in einen grauen, sandigen, in überschüssigem Aceton unlöslichen Körper über, der in konzentr. Schwefelsäure gelöst und mit einer Spur Eisenchlorid versetzt, eine purpurrot gefärbte Lösung, also die Bülow'sche Reaktion auf Hydrazone gab. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung entstand aus dem Hydrazin ein gelbgefärbter in Alkohol unlöslicher Körper, dessen Lösung in konzentr. Schwefelsäure sich beim Zusetzen von einer Spur Eisenchloridlösung grün färbte. Die erhaltenen, zweifellos Hydrazone repräsentierenden Produkte in reinem Zustande zu bekommen, gelang mir infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit

und ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in allen geprüften Lösungsmitteln nicht. Aus denselben Gründen konnte ich auch vom freien Hydrazin kein analysenreines Produkt erhalten. Für die Zwecke der Analyse war ich daher auf das salzsaure Salz angewiesen und reinigte dasselbe, um es zinn- und schwefelfrei zu erhalten, auf folgende Weise:

Das in der oben beschriebenen Weise erhaltene salzsaure Hydrazin löste ich nochmals in Wasser, filtrierte diese Lösung und fällte das freie Hydrazin mit Sodalösung. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde dann dasselbe in sehr verdünnter, warmer Salzsäure gelöst, eine hierbei eingetretene schwache Trübung durch Filtration beseitigt und die Lösung dann zur Krystallisation gestellt. Das salzsaure Tolidindihydrazin schied sich hierbei in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen ab, die frei von anorganischer Substanz waren. Zwei Stickstoffbestimmungen hiervon ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1378 g Substanz lieferten bei 724 mm B und 28° T 21,8 ccm Stickstoff = 16,51% N.

II. 0,0890 g Substanz lieferten bei 725 mm B und 27° T 14,0 ccm Stickstoff = 16,52% N.

Berechnet für: $C_{14}N_4H_{18}$, 2 H—Cl = 17,7% N.

Eigenschaften des salzsauren Tolidindihydrazins:

Krystallisiert aus Wasser in Blättchen, die unlöslich in konzentr. Salzsäure sind. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und färbt sich beim Liegen an der Luft gelb.

Oxydation des Tolidindihydrazins zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff.

Für diese Versuche verwendete ich die aus salzsaurem Tolidindihydrazin durch Natriumsulfitlösung gefällten Base ohne jede weitere Reinigung.

Durch Eintragen des festen Tolidindihydrazins in eine konzentrierte bis zum Sieden erhitzte überschüssige Kupfersulfatlösung[1]) ist es mir nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff zu erhalten. Bei der Zugabe des Hydrazins trat zwar eine Gasentwicklung auf, eine merkliche Ölbildung konnte aber nicht konstatiert werden. Dieselben Erscheinungen traten auch bei Verwendung einer heissen, wässrigen Eisenchloridlösung[2]) auf.

Bei einem weiteren Versuch, die Hydrazingruppen durch eine berechnete Menge von alkoholischer Eisenchloridlösung abzuspalten, hatte ich denselben Misserfolg, und als ich eine sehr konzentrierte alkoholische Lösung von Eisenchlorid in grossem Überschusse als Oxydationsmittel verwendete, erhielt ich statt des Ditolyls Dichlorditolyl (weisse, fettglänzende Blättchen vom Smp. 54°). Schliesslich kam ich auf den Gedanken, das Hydrazin trocken mit einem geeigneten Oxydationsmittel zu destillieren und wählte zu diesem Zwecke Kupferacetat als Oxydationsmittel. Hierbei hatte ich nun endlich Erfolg.

Der Versuch wurde von mir in der Weise angestellt, dass ich 20 g Tolidindihydrazin mit 66 g Kupferacetat innig vermengte und aus einer flachen Kupferretorte mit abschraubbarem Deckel destillierte. Hierbei erhielt ich neben einem grünlich-gelben Öl ein hauptsächlich aus Essigsäure bestehendes Destillat, das auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung darin gelöster öliger Bestandteile stark trüb wurde. Das gesamte Destillat wurde mit Natronlauge neutralisiert, das aufschwimmende Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung sodann nacheinander mit Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Die mit Ätzkali getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Ab-

[1]) Ber. 18, 90.
[2]) Ber. 18, 786.

dampfen des Lösungsmittels ein Öl, das bei der Destillation zum grössten Teil zwischen 279 und 281° überging. Diese Fraktion bestand aus einem hellgelben, aromatisch riechenden Öl, das sich als stickstoffrei erwies und seinem Siedepunkt nach offenbar das gewünschte m-Ditolyl war.

Zur Prüfung des neuen Verfahrens stellte ich, nach dem beim o-Tolidin angewandten Verfahren, das Dihydrazin des Benzidins her und destillierte dasselbe ebenfalls mit Kupferacetat. Hierbei konnte ich ohne Schwierigkeit aus dem erhaltenen Destillat Diphenyl isolieren. (Fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70,5°.)

Für die weiteren Zwecke meiner Untersuchungen verarbeitete ich nun nochmals 80 g o-Tolidin nach den obigen Angaben und erzielte daraus eine Ausbeute von ca. 26 g Rohöl, was einer Ausbeute von 38% der Theorie an m-Ditolyl entspricht. Durch mehrmaliges Fraktionieren konnte das erhaltene Produkt als ein vollständig farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten werden, dessen Siedepunkt bei ganz in Dampf befindlicher Thermoterskala zu 286—287° gefunden wurde.

Für die Analyse und die spezifische Gewichtsbestimmung wurde das Produkt längere Zeit über metallischem Natrium getrocknet und aus demselben eine mittlere Fraktion vom Siedepunkt 286° aufgefangen.

Die Elementaranalyse dieser Fraktion ergab folgende Zahlen:

I. 0,1172 g Substanz lieferten: 0,3960 g CO_2 und 0,0844 g Wasser.

II. 0,1217 g Substanz lieferten: 0,4126 g CO_2 und 0,0896 g Wasser.

Berechnet für:

$C_{14}H_{14}$: 92,30% und 7,69% H.

Gefunden:

I. 92,15% C; 7,93% H.

II. 92,35% C; 8,13% H.

Bei der spezifischen Gewichtsbestimmung erhielt ich für eine Temp. von 17° C. den Wert: 1,0019.

Hiernach war also das erhaltene Produkt tatsächlich das dem o-Tolidin zu Grunde liegende Ditolyl, und es erübrigte nun noch dasselbe mit dem m-Ditolyl aus m-Jodtoluol bezw. m-Bromtoluol zu vergleichen, dessen Siedepunkt ich bei ganz in Dampf befindlicher Thermometerskala zu 287 bis 288° bestimmt hatte (vergl. oben). Es gelang mir nun nachzuweisen, dass beide Produkte bei längerem Abkühlen mit fester Kohlensäure auf etwa —60° zu weissen, strahlig krystallinischen Massen erstarrten, deren Schmelzpunkt zwischen +5 und +7° liegt. Des Ferneren wurde konstatiert, dass, wenn man schon feste Substanz hat, beide Kohlenwasserstoffe durch Impfen einer nur durch Eis gekühlten Probe zum vollständigen Erstarren zu bringen sind. Hiernach war nicht zu bezweifeln, dass beide Kohlenwasserstoffe identisch sind. Des weiteren aber habe ich das mit voller Sicherheit noch durch Darstellung identischer Nitroverbindungen aus beiden Produkten nachweisen können.

Nitrierung des Ditolyls aus o-Tolidin.

Die ersten Nitrierungsversuche mit dem Ditolyl aus o-Tolidin stellte ich in der Weise an, dass ich ein Gemisch von Kohlenwasserstoff, Eisessig und überschüssiger Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,45 ein und eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmte. Da ich indessen unter diesen Reaktionsbedingungen nur zu öligen Produkten gelangte, so versuchte ich nun die Nitrierung nach den Angaben von G. Schultz[1]) über die Nitrierung von Diphenyl.

[1]) G. Schultz, A. 174, 221.

Es wurden drei Teile Ditolyl mit sechs Teilen konzentr. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,45 und einem Teil konzentr. Schwefelsäure übergossen. Hierbei trat eine Erwärmung des ganzen Gemisches ein und bei weiterem Erhitzen bis zum Kochen plötzlich eine heftige Reaktion. Da dieselbe besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen Kohlenwasserstoff störend wirkte, so nitrierte ich nunmehr unter folgenden Abänderungen:

Das Säuregemisch wurde langsam unter fortwährendem Schütteln zu dem Kohlenwasserstoff gegeben. Eine Erwärmung trat auch hier auf und das Reaktionsgemisch war in zwei Flüssigkeitsschichten getrennt; die obere hiervon war dunkelbraun, die untere hellgelb gefärbt. Ohne weiteres Erwärmen traten die beiden Schichten nicht mehr weiter in Reaktion. Wurde aber das Ganze einige Zeit in Wasser von ca. 75° gebracht, so erstarrte die ganze Flüssigkeit plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde nun mit Wasser versetzt, gekocht und von den überschüssigen Säuren durch Filtration und Waschen befreit. Der krystallinische Rückstand wurde hierauf öfters mit Alkohol ausgekocht und zum Schlusse in demselben gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisierten schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 226°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren blieb derderselbe bei 228° stehen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1537 g Substanz lieferten: 0,3476 g CO_2 und 0,0654 g Wasser.

II. 0,1379 g Substanz lieferten: 0,3110 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.

III. 0,1954 g Substanz lieferten bei 714 mm B und 21° T 19,6 ccm N.

IV. 0,1314 g Substanz lieferten bei 713 mm B und 17° T 12,9 ccm N.

Berechnet für:

$C_6H_3NO_2CH_3$
|
$C_6H_3NO_2CH_3$ 61,72% C; 4,41% H; 10,29% N.

Gefunden:

I. 61,67% C; 4,72% H. III. 10,71% N.
II. 61,49% C; 4,64% H. IV. 10,67% N.

Den Analysendaten zufolge muss man diesen bei 228° schmelzenden Körper für ein Dinitroditolyl ansprechen.

Aus dem alkoholischen Filtrate, sowie aus den alkoholischen Auszügen des bei 228° schmelzenden Körpers schied sich mit der Zeit ein gelbes Öl ab, das bei längerem Stehen zu einem gelblich-weissen, krystallinischen Körper erstarrte. Sein Schmelzpunkt liegt bedeutend tiefer als 228° und dürfte ein isomeres Nitroprodukt sein. Der ganze Verlauf ist analog dem, wie er beim Nitrieren des Diphenyls zutage tritt.

Nitrierung des Ditolyls aus m-Jodtoluol.

6 g m-Ditolyl wurden mit 12 g konzentr. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,45 und 2 g konzentr. Schwefelsäure allmählich unter fleissigem Umschütteln übergossen. Das Reaktionsgemisch war wieder in eine dunklere und eine hellere Flüssigkeitsschicht getrennt. Beim Erwärmen des Gemisches auf ca. 75° erstarrte es nach einiger Zeit wieder zu einem Krystallbrei, der mit Wasser versetzt, gekocht und durch Filtration und Waschen von den überschüssigen Säuren befreit wurde. Zur Trennung der isomeren Nitroprodukte digerierte ich den Rückstand öfters mit heissem Alkohol und brachte ihn schliesslich selbst in Lösung. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten Nadeln, die in vollständiger Übereinstimmung mit dem vorigen Dinitroditolyl bei 228° schmolzen und sich auch sonst mit diesem Produkt als vollständig gleichartig erwiesen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2039 g Substanz lieferten: 0,4614 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

II. 0,1805 g Substanz lieferten: 0,4079 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.

III. 0,2282 g Substanz gaben 22,0 ccm N bei 718 mm B und 18° T.

IV. 0,1958 g Substanz gaben 19,0 ccm N bei 718 mm B und 190° T.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ | \\ C_6H_3NO_2CH_3 \end{matrix}$$ 61,72% C; 4,41% H; 10,29% N.

Gefunden:

I. 61,69% C; 4,71% H. III. 10,50% N.

II. 61,60% C; 4,76% H. IV. 10,50% N.

Aus den alkoholischen Filtraten sowie aus den alkoholischen Auszügen des Dinitrokörpers vom Schmelzpunkte 228° konnte analog wie bei der Nitrierung des Ditolyls aus o-Tolidin ein Öl abgeschieden werden, das bei längerem Stehen zu einem gelblich-weissen Körper erstarrte. Zu einer genauen Bestimmung des Schmelzpunktes dieses nieder schmelzenden Körpers bin ich nicht gekommen.

Reduktion des Dinitroditolyls zu Nitroamidoditolyl.

Die Reduktion des Dinitroditolyls zu Nitroamidoditolyl führte ich mittelst Schwefelnatrium nach einer von F. Escherich im hiesigen organischen Laboratorium bei der Reduktion des Dinitrodiphenyls angewendeten Methode durch. Zu diesem Zwecke wurden 7 g Dinitroditolyl in überschüssigem, heissem Alkohol aufgeschlemmt und zu der siedenden Lösung von 7 g Schwefelnatrium (krystalliert) und 3 g Schwefel in 70 ccm Wasser allmählich zufliessen gelassen. Nach ca. fünf-

stündigem Kochen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand öftere Male mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wurde nun so oft mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, bis aller Nitroamidokörper in Lösung war. Beim Erkalten der schwefelsauren Lösung schieden sich weisse Nadeln eines schwefelsauren Salzes aus. Ammoniak fällte aus der Lösung derselben einen orangegelben Körper, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen gelben Nadeln hatten den Schmelzpunkt 142—143°.

Die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes gab Zahlen, die für einen Nitroamidokörper sprechen:

I. 0,1846 g Substanz lieferten: 0,4689 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

II. 0,1994 g Substanz lieferten: 0,5064 g CO_2 und 0,1072 g H_2O.

III. 0,1754 g Substanz lieferten: 19,0 ccm N bei 16° T und 719 mm B.

IV. 0,2054 g Substanz lieferten: 22,2 ccm N bei 18° T und 719 mm B.

Berechnet für:

$C_6H_3NO_2CH_3$
|
$C_6H_3NH_2CH_3$

69,42% C; 5,78% H; 11,56% N.

Gefunden:

I. 69,23% C; 6,01% H. III. 11,93% N.

II. 69,25% C; 5,97% H. IV. 11,79% N.

Reduktion des Nitroamidoditolyls zu o-Tolidin.

Nachdem ich ausgehend vom o-Tolidin über das demselben zu Grunde liegende Ditolyl zu einem Nitroamidoditolyl gelangt war, das in seinen Eigenschaften grosse

Ähnlichkeit mit dem p-Nitroamidobiphenyl von G. Schultz[1]) zeigte, schien es mir interessant, das Nitroamidoditolyl noch weiter zu reduzieren, um auf diese Weise womöglich wieder zum o-Tolidin zurückzukommen.

Als Reduktionsmittel verwendete ich zu diesem Zwecke Zinnchlorür und Salzsäure. Die Reduktion durch Einwirkung der Zinnchlorürlösung auf den festen Nitroamidokörper zu bewirken, führte nicht zum Ziel. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei erhöhter trat hierbei eine merkliche Veränderung des Nitroamidokörpers ein. Eine Einwirkung wurde erst beobachtet, als der Nitroamidokörper in alkoholischer Lösung zur überschüssigen Reduktionflüssigkeit gegeben wurde. Unter diesen Bedingungen aber genügte ein kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, um die Reduktion der rotgefärbten Lösung des Nitroamidokörpers zu vervollständigen. Als Reaktionsprodukt schied sich hierbei ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, offenbar das salzsaure Salz des gebildeten Reduktionsproduktes.

Um das letztere in freier Form zu erhalten, wurde das salzsaure Salz nach dem Abtreiben des Alkohols mit überschüssiger Natronlauge behandelt und die alkalische Flüssigkeit durch Filtration von der ausgeschiedenen, graugelben Base getrennt. Mit Wasser ausgewaschen, krystallisierte dieselbe aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 129% bestimmt.

Charakterisierung des bei 129° schmelzenden Reduktionsproduktes.

Schon der Schmelzpunkt und Habitus des gewonnenen Reduktionsproduktes, ferner Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse seines salzsauren Salzes liessen vermuten, dass man es hier mit dem ursprünglichen Ausgangsprodukt, dem

[1]) G. Schultz, Ber. 7, 54a.

o-Tolidin, zu tun hatte. Zur weiteren Identifizierung stellte ich aber noch die leicht erhältliche Diacetylverbindung[1]) desselben dar.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g des bei 129° schmelzenden Körpers in 5 g Eisessig gelöst und die erhaltene braune Lösung fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Gegen Ende dieser Zeit schied sich aus der siedenden Flüssigkeit ein graugelber Körper aus, der sich beim Erkalten der sauren Flüssigkeit vermehrte. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe mit Eisessig und Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus einer Mischung von Alkohol und Phenol umkrystallisiert. Aus der Mischung krystallisierten beim Erkalten weisse Nädelchen, die abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet, wie das Diacetyl-o-Tolidin bei 306° schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb derselbe, als ich das nochmals umkrystallisierte Produkt prüfte. Dasselbe ist also hiernach identisch mit dem Diacetylderivat des o-Tolidins.

Nachdem durch den Nachweis der Identität des Ditolyls aus o-Tolidin mit dem Ditolyl aus m-Jodtoluol bewiesen war, dass die Methylgruppen im o-Tolidin in Meta-Stellung zur Diphenylbindung sich befinden, handelte es sich jetzt noch darum, die Para-Stellung der beiden Amidogruppen des o-Tolidins einwandfrei nachzuweisen.

Diesen Beweis führte ich, wie ich schon in der Einleitung mitgeteilt habe, indem ich zeigte, dass die Dichlordiphenyldicarbonsäure, die sich ausgehend vom o-Tolidin erhalten lässt, identisch mit derjenigen Dichlordiphenyldicarbonsäure ist, welche man aus der Benzidindicarbonsäure von Peter Griess[2]) darstellen kann. Da nämlich die letztere

[1]) Gerber, Ber. 21, 745; Holbs, Ber. 21, 1085.
[2]) P. Griess, Ber. 7, 1612.

in Benzidin[1]) überführbar ist und letzteres nach den Beweisen von G. Schultz[2]) Dipara-Diamidodiphenyl ist, so beweist die Identität der Dichlordiphenyldicarbonsäure aus o-Tolidin mit der Dichlordiphenyldicarbonsäure aus Benzidindicarbonsäure, dass im o-Tolidin die Amidogruppen in Para-Stellung zur Diphenylbindung sich befinden müssen. Ich habe dann diesen Beweis noch dadurch ergänzt, dass ich gezeigt habe, dass auch das durch Abspaltung von Kohlensäure aus einer der beiden Dichlordiphenyldicarbonsäuren erhältliche Dichlordiphenyl identisch ist mit dem bei 148° schmelzenden Dichlordiphenyl. Die Para-Stellung der Amidogruppen des o-Tolidins ist also dadurch exakt bewiesen.

Überführung des o-Tolidins in das Dichlorditolyl.

Um zu diesem Körper zu kommen, versuchte ich die von mir aufgefundene Bildungsweise desselben beim Eintragen des Hydrazins des o-Tolidins in eine überschüssige alkoholische Eisenchloridlösung zu verwerten. Ich stellte mir zu diesem Zwecke aus dem o-Tolidin über das tetrazosulfonsaure Salz desselben mit Zinnchlorür und Salzsäure wieder Tolidindihydrazin her und trug es in eine überschüssige, heisse, konzentrierte alkoholische Lösung von festem Eisenchlorid ein, die ich nach der Zugabe des Hydrazins auf dem Wasserbade am Rückflusskühler noch so lange erwärmte, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Nach dem Erkalten war die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde auf ein Saugfilter gebracht und durch Wasser das Eisenchlorid entfernt. Das auf dem Filter zurückgebliebene graugelbe Dichlorditolyl wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und so in Form von fettglänzenden Krystallblättchen erhalten, die zwischen

[1]) Bülow, Ber. 31, 2582.
[2]) G. Schultz, Ann. 174, 226.

52—53° schmolzen. Die Ausbeute war jedoch bei diesem in grösserem Masstabe ausgeführten Versuch keine günstige. Ich versuchte daher in der Folge mittelst der Sandmeyer'schen[1]) Methode zum Dichlorditolyl zu kommen und verfuhr dabei in nachstehender Weise:

60 g o-Tolidin wurden mit 150 g konzentr. Salzsäure vom spez. Gewichte 1,19 und 1800 ccm Wasser gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung bis zum Stehenbleiben der Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier diazotiert. Diese so erhaltene klare Lösung des Didiazoditolylchlorides wurde nach und nach aus einem Scheidetrichter in eine beinahe bis zum Sieden erhitzte Kupferchlorürlösung unter fleissigem Umschütteln zufliessen gelassen. Jeder Tropfen der zufliessenden Tetrazolösung erzeugte unter Gasentwicklung eine Ölabscheidung. Nach dem Erkalten hatte sich das Öl, das braun gefärbt und zähflüssig war, zum grössten Teil in den am Boden liegenden Kupferspänen abgeschieden, so dass es einfach durch Abgiessen der Flüssigkeit von derselben getrennt werden konnte.

Eine Reingewinnung des Dichlorditolyls aus diesem Öl durch Krystallisation aus Alkohol gelang nicht. Ich erhielt das Dichlorditolyl unter diesen Bedingungen vielmehr nur als einen gelben schmierigen Krystallbrei, aus dem auch unter Zuhilfenahme von Tierkohle kein besseres Produkt erhalten werden konnte. Dagegen gelangte ich zum Ziel, indem ich das Rohprodukt der Destillation unterwarf. Zu diesem Zwecke wurde das rohe Dichlorditolyl, wie es sich beim Eintragen des Tetrazotolidinchlorides in die salzsaure Kupferchlorürlösung abscheidet, mittelst Äther den Kupferspänen entzogen, die ätherische Lösung mit Säuren, Alkalien und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers hinter-

[1]) Ber. 17, 1633 u. 2650 und Ber. 18, 1492 u. 1496.

bleibende feste Rückstand der Destillation unterworfen. Bei ca. 315° ging ein farbloses Öl von ziemlich konstantem Siedepunkt über, welches beim Erkalten zu einer grauweissen strahligen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt zwischen 52—53° lag. Aus Alkohol krystallisierte dieselbe in schneeweissen, fettglänzenden Krystallblättchen von gleichem Schmelzpunkt und bestand somit aus reinem Dichlorditolyl. Die Ausbeute des auf diese Weise gewonnenen Dichlorditolyls betrug aus 90° o-Tolidin ca. 55 g. Es entspricht dies einer Ausbeute von ca. 60%. Das zur Einführung von Chlor verwendete Kupferchlorür hatte ich mir nach den Angaben von Feitler[1]) in der Weise hergestellt, dass ich 250 Teile Kupfervitriol, 120 Teile Kochsalz, 1000 Teile konzentr. Salzsäure und 130 Teile Kupferspäne so lange zum Sieden erhitzte, bis die Flüssigkeit beinahe farblos war und nur noch einen Stich ins Grüne zeigte.

Oxydation des Dichlorditolyls zu Dichlordiphenyldicarbonsäure.

Um diese Oxydation zu bewerkstelligen, verfuhr ich nach den Angaben von E. Stollé, der nach der Methode von Colson und Gautier[2]) zuerst Chlor in die Seitenketten des Dichlorditolyls einführte und die entstandene Verbindung mit verdünnter Salpetersäure oxydierte.

Die Einführung von Chlor geschah in der Weise, dass ich entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_3Cl\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_3Cl\cdot CH_3 \end{array} + 2\,PCl_5 = \begin{array}{l} C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot Cl \\ / \\ C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot Cl \end{array} + 2\,PCl_3 + 2\,H\cdot Cl$$

5 g durch Destillation gewonnenes Dichlorditolyl mit 9 g

[1]) Ann. 275, 224.

[2]) Colson u. Gautier, Comp. rend. 101, 1064; 102, 1075—77.

Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr zwei Stunden auf ca. 195° erhitzte. In der erkalteten Röhre waren teilweise Krystalle, teilweise ein braunes Öl. Zur Vertreibung des Phosphortrichlorides wurde das Reaktionsprodukt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Es hinterblieb neben kleinen Mengen eines gelben Körpers eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer festen grauen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Aceton liess sich dieselbe in schönen, weissen Nadeln erhalten, die bei ca. 137° schmolzen. Aus dem Filtrate wurde durch Verdunsten des Acetons ein brauner Krystallbrei erhalten, der auf einen Tonteller gestrichen und in eine Acetonatmosphäre gebracht, nach einiger Zeit vollkommen weiss wurde und nun denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das zuerst gewonnene Produkt. E. Stollé[1]) gibt für das von ihm erhaltene Tetrachlorditolyl keinen Schmelzpunkt an. Er erwähnt nur, dass er dasselbe als Öl erhielt, das in einer Kältemischung zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte.

Die Oxydation des erhaltenen Tetrachlorditolyls stellte ich zuerst in der Weise an, dass ich 3 g davon mit 12 g verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 im Einschmelzrohr fünf Stunden auf ca. 180° erhitzte. Nach dem Erkalten war in dem Rohr ein schwach gelblich gefärbter Körper auskrystallisiert, der sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung, aber nicht in Wasser löste und sich dadurch als eine Säure charakterisierte. Aus der Lösung in Soda fällten Säuren das Produkt als eine weisse, gallertartige Masse aus, die aus Eisessig in weissen Nadeln krystallisierte; dieselben zeigten jedoch selbst nach öfterem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei ca. 260° fingen sie zu schmelzen an, waren aber erst bei ca. 320° vollständig

[1]) E. Stollé, Inaug.-Dissert. p. 20.

geschmolzen. Bei weiterem Erhitzen trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Diese Eigenschaften passten nicht auf die von E. Stollé[1]) erhaltene Dichlordiphenyldicarbonsäure. Ich oxydierte daher das Dichlorditolylenchlorid nun unter genauer Einhaltung der in Stollés Dissertation niedergelegten Vorschrift, die mir mittlerweile durch gütige Vermittlung des Herrn Professors Dr. G. Schultz zugänglich geworden war.

5 g des Chlorkörpers wurden mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 am Rückflusskühler 40 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich ein schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Körper gebildet, der durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit wurde. Derselbe ging, wie beim vorigen Versuch, mit Alkalien vollständig in Lösung und wurde aus dieser Lösung durch Säuren in Form einer gallertartigen Masse wieder ausgefällt. Durch Krystallisation aus Eisessig gewann ich die Substanz in Nadeln von ganz dem gleichen Aussehen wie früher. Auch die Erscheinungen bei der Bestimmung des Schmelzpunktes waren die gleichen. Bei ca. 260° begannen die Nadeln zusammenzuschmelzen und waren erst über 300° vollständig geschmolzen. Auch hier konnten wieder bei höherer Temperatur Zersetzungserscheinungen beobachtet werden.

Da es hiernach den Anschein hatte, als ob die Säure durch blosses Umkrystallisieren nicht rein erhalten werden könnte, versuchte ich deren Reinigung zunächst mit Hilfe ihres Barytsalzes und als auch dies nicht zum Ziele führte, mit Hilfe ihres Methylesters.

Den letzteren stellte ich dar, indem ich die Säuren in Methylalkohol suspendierte und in das Gemisch trockenes

[1]) E. Stollé, Inaug.-Dissert. p. 20.

Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitete. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde dann die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Lösung des gebildeten Esters erwärmt. Aus der filtrierten Flüssigkeit krystallisierte derselbe in weissen Nadeln aus, die zu warzenförmigen Krystallgebilden vereinigt waren und nach öfterem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 134° besassen.

Den nämlichen Ester vom Schmelzpunkt 134° erhielt ich aus meiner zuerst erhaltenen Säure, während E. Stollé[1]) angibt, einen Ester vom Schmelzpunkt 103—104° erhalten zu haben.

Aus dem Filtrate der alkoholischen Lösung schied sich in beiden Fällen beim Eingiessen in Wasser eine geringe Menge Öl ab, das wahrscheinlich den Ester einer nieder schmelzenden Säure repräsentierte.

Zur Gewinnung der freien Säuren wurden ihre Ester mit Natronlauge am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung gekocht. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung einen weissen, gallertartigen Niederschlag. Nach dem Auswaschen mit Wasser und darauffolgendem Trocknen wurde derselbe mehrmals aus Eisessig bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert, und so die Form einer weissen, in beiden Fällen aus äusserst kleinen, feinen Nädelchen bestehenden Krystallisation erhalten, die sich unter dem Mikroskop als vollkommen einheitliches Produkt (lange Nadeln) erwies. Das Schmelzen beider Säuren erfolgte bei 323—324° unter darauffolgender Gasentwicklung. E. Stollé[2]) gibt als Schmelzpunkt der von ihm erhaltenen Dichlordiphenyldicarbonsäure den Schmelzpunkt 266—267° an.

---

[1]) E. Stollé, Inaug.-Dissert. p. 21.
[2]) E. Stollé, Inaug.-Dissert. p. 20.

Dichlordiphenyldicarbonsäure aus o-Nitrobenzoësäure.

Die Umlagerungsversuche mit der o-Nitrobenzoësäure glückten mir weder unter Benutzung der Griess'schen[1]) Reaktion, noch bei Befolgung der von der „Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) in Ludwigshafen a/Rh." veröffentlichten Vorschriften. Die Hydrazosäure stellte ich her, indem ich die o-Nitrobenzoësäure in überschüssiger Natronlauge löste und in die beinahe bis zum Sieden erhitzte alkalische Lösung solange allmählich Zinkstaub eintrug, bis die Lösung farblos geworden war. Die heisse Lösung filtrierte ich an der Saugpumpe von dem überschüssigen Zink ab und liess sie, um einer Oxydation möglichst vorzubeugen, in eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser einfliessen. Die ausgefällte Hydrazoverbindung wurde schnell abfiltriert und mit schwefligsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die Farbe des so gewonnenen Produktes war gelblich-weiss.

Versuche, die Hydrazosäure mit konzentr. Salzsäure oder mit konzentr. Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür umzulagern, misslangen; selbst wenn das Reaktionsgemisch mehrere Tage gekocht wurde, trat keine Umlagerung ein. Dagegen kam ich später so zum Ziele, dass ich die Hydrazosäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzte. Durch Wasserzusatz konnte beim weiteren Erwärmen die umgelagerte Säure in Lösung erhalten werden, während kleine Mengen nicht umgelagerter Säure hierbei ausfallen. Die heissfiltrierte Lösung wurde in der Siedehitze mit Ammoniak bis wieder zur klaren Lösung versetzt und dann mit Essigsäure angesäuert. Die Benzidindicarbonsäure schied sich hierbei in schönen, zeisiggrünen Nadeln aus. Dieselben lösten sich in Salzsäure, schmolzen bei ca. 300°

[1]) P. Griess, Ber. 7, 1612.

[2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.. D. R. P. 43524, Friedländer II, 449; Bülow u. Reden, Ber. 31, 2574.

und zersetzten sich dann unter Gasentwicklung. Das Gleiche wurde auch von Bülow[1]) beobachtet.

Letzterer gibt dann noch weiter an, dass er durch Erhitzen der Benzidindicarbonsäure mit Glyzerin Benzidin erhalten habe. Dieselbe Umwandlung gelang auch mir. Doch verfuhr ich dabei in der Weise, dass ich die Säuren einfach über ihrem Schmelzpunkt erhitzte. Die Abspaltung der Kohlensäure vollzog sich hierbei sehr glatt. In dem wässrigen, filtrierten Auszug des Schmelzproduktes entstand bei Zusatz von Schwefelsäure eine Fällung von Benzidinsulfat, aus der ich das Benzidin ohne Mühe in voller Reinheit (gefundener Schmelzpunkt = 122°) isolieren konnte.

Überführung der Benzidindicarbonsäure in die Dichlordiphenyldicarbonsäure.

Zwecks Überführung der Benzidindicarbonsäure in die Dichlordiphenyldicarbonsäure wurden 5 g der ersteren in überschüssiger konzentrierter Salzsäure gelöst und die durch Eis gekühlte Lösung mit einer wässrigen Natriumnitritlösung unter Rühren solange versetzt, bis mit Jodkaliumstärkepapier dauernde Blaufärbung eintrat. Die so gewonnene Tetrazolösung liess ich aus einem Scheidetrichter langsam unter fleissigem Umschütteln in eine beinahe bis zum Sieden erhitzte Kupferchlorürlösung zufliessen, die ich mir durch Erhitzen von 25 g Kupfervitriol, 12 g Kochsalz, 100 g konzentr. Salzsäure, 13 g Kupferspäne und 50 ccm Wasser bis zur Entfärbung der Lösung hergestellt hatte. Jeder Tropfen der Diazolösung veranlasste hierbei unter Gasentwicklung Ausscheidung eines grauen, festen Körpers. Nach beendeter Reaktion wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit konzentr. Salzsäure und Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Ich

[1]) Bülow, Ber. 31, 2582.

gewann ihn in feinen, weissen Nädelchen vom Aussehen der Säure aus Dichlorditolyl, die wie diese bei 324° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1200 g Substanz lieferten: 0,2364 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.

II. 0,1450 g Substanz lieferten: 0,2855 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} C_6H_3Cl \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C_6H_3 \cdot Cl \cdot CO \cdot OH \end{matrix} \qquad C = 54{,}02\,\%;\quad H = 2{,}57\,\%.$$

Gefunden:

I. 53,75% C; 3,08% H.

II. 53,72% C; 3,12% H.

Für die weitere Identifizierung dieser Säure mit der aus dem Dichlorditolylenchlorid erhaltenen, stellte ich in derselben Weise, wie aus dieser, den Methylester her und konnte konstatieren, dass derselbe in Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Methylester der Säure aus Dichlorditolyl übereinstimmt. Hieraus folgt, dass die Dichlordiphenyldicarbonsäure aus Dichlorditolyl tatsächlich identisch mit der Dichlordiphenyldicarbonsäure aus der Benzidindicarbonsäure ist. Weiter aber ist damit erwiesen, dass die von Stollé über die Dichlordiphenyldicarbonsäure und deren Ester gemachten Angaben (vergl. oben) unrichtig sind.

Darstellung von Dichlordiphenyl aus Dichlordiphenyldicarbonsäure.

Zur Abspaltung der Kohlensäure aus der Dichlordiphenyldicarbonsäure wurde letztere über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Unter Gasentwicklung sublimierte ein grauer Körper von

orangenblütenartigem Geruch, der aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 147—148 zeigte. Da bei derselben Temperatur auch das Para-Para-Dichlordiphenyl schmilzt, so dürfte die Identität des von mir aus Dichlordiphenyldicarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnene Produkt mit diesem bewiesen sein.